

® BUNDESREPUBLIK

@ Offenlegungsschrift @ DE 43 28 092 A 1



PATENTAMT

DEUTSCHES

Aktenzeichen: Anmeldeteg: Offenlegungetag:

P 43 28 092.7 20. 8.93 23. 2.95

(S) Int. Cl.* C 09 D 175/04 C 09 D 167/00 C 09 D 133/00 C 09 D 5/02 C 09 D 5/38 // (C09D 175/06 161-201C09D 17/00 167/06.167/08.5/28. 5/36,7/02,7/06,7/12, C08G 18/42 18/80 B06D 7/02,7/16,C09C 52 1/00,1/82

ā

(n) Anmelder: Herberts GmbH. 42285 Wuppertal, DE

(A) Vertreter:

Türk, D., Dipt.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipt.-Ing.; Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.net.: Leifert, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.net., Pat.-Anwälte, 40593 Düsseldorf

(7) Erfinder.

Gol, Franjo, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen, DE; Lämmer, Gerhard, 42113 Wuppertel, DE: Lenherd, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 42289 Wuppertel, DE

Prüfungsentreg gem. § 44 PatG ist gestellt

- (S) Emulgetorfreies wéßriges Überzugsmittel und dessen Verwendung bei Verfehren zur Herstellung von Mehrschichtleckierungen
 - Emulgetorfreiez, insbesondere zur Herstellung von Besigleckschichten von Mehrschichtleckierungen geeignetes, wäßriges Überzugsmittel, mit einem Fostkörpergehalt von 10 bis 50 Gew.-% und einem Gehalt an ordenischen Lösenicteln unter 20 Gew. 4b, enthaltend als Bindemittel eine Kombination von A) 50 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer wesserverdünn-
 - barer Bindemittel, bei denen as sich zumindest zu 50 Gew.-90 (bezogen euf des Festkörpergewicht der Herze der Komponente A) um ein oder mehrere wesserverdünnbere Polyesterurethenherze und/oder Alkydurethenherze mit einer Säurezehl von 10 bis 100 und einer Hydroxylzehl von bis zu 150, und beim Rest um ein oder mehrere wesserverdüngbere (Meth)ecry(copolymere, Polyurethenherze und/oder Po-Avesterharze hendelt.

wobei die Herze jeweils in mit Basen teilweise oder vollstän-

dig neutrelisierter Form vorliegen, mit B) 50 his D Gew.-96 eines oder mehrerer Vernetzer für die Herze der Komponente A), bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bazogen auf des Festikörpergewicht der Vemet-zer der Komponente B) um ein oder mehrere wesserunlösliche Aminoplestherze und beim Rest um ein oder mehrere blocklarte Polyspowenese bendelt.

sowie mit einem Gehelt en einem oder mehreren Pigmenten und gegebenenfelle lecküblichen Additiven, wobei des Ge-wichtzverhältels von Piomenten zu Blindemitteln bei 0.03 : 1 bis 3 : 1 liegt.

Beschreibung

Die Erfindung betriff emulganorfreie walfrige Überraspmittel, sowie derro Einsatz bei der Herstellung von Basilankschiehten bei Mehrschiedackierungen. Die Überraspmittel führen zu Überzägen, inbasondere Mehrschiehtlackierungen, die eine verbesserte Wetterfestigkeit, insbesondere eine verbesserte Feuchtraumbeständikkeit aufweise.

Die EPA-O 198 099 beschreibt wällige Metalli-Statische auf Sais spezieller untskamoffdirierter Polyster- und der Angelanzun, sein dem ein des insuchen Einsparenz Aluministerierun auf wasströffelich seiner Unter der Verlagenzung der Verlagen der V

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Wassenbasitacken auf der Grundlage von Polyetteruretbandharzen untfoder Albedurchhanktraren, die zu Oberrätigen mit webeseitert Wirterungsbeständigkeit, führendere zu wesentlich verbeserter Peuchtraumbeständigkeit führen, inabesondere in Hissicht auf die Norwendigkeit hoher Schichtlickeitem in Falle von Uni-Basitakten, mit gegringer Decklichtligkeit.

25

A) 50 bis 100 Gew.-W eines oder mehrerer wasserverdünnbarer Bindemittel, bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-W (bezogen sid das Festkörpergewicht der Harze der Komponente A) um ein oder mehrere wasserverdünnbare Polyeterentreinhanhzet undloder Alkgüdereinhanhzer mit einer Starzetal von 10 bis 100 und einer Hydroxylzahl von bis zu 150, und beim Rest um ein oder mehrere wasserverdünnbare (Methisherrickool)mere, Polyetershanharze undloder. Polyeterscharze handelt.

wobei die Harze jeweils in mit Bazen wil weise oder vollständig neutralisierter Form vorliegen, mit B) 50 bis 0 Gew.-% eines oder mehrerer Vernetzer für die Harze der Kompionente A), bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festsforepseischt der Vernetzer der Kompionente B) um ein oder mehrere wasserunifösliche Aminoplastharze und beim Rest um ein oder mehrere blockierte Polytiocentane handelt.

außerdem weist es einen Gehalt an einem oder mehreren Pigmenten und gegebenenfalls lacküblichen Additiven auf, wobei das Gewichtsverhältnis von Pigment zu Bindemittel plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer bei 0.03 i bis 3 : li liest.

Beil den Bindermitteln (A) handelt es sich um mit Basen teilweise oder vollständig neutralisierte nitorisch stabiliserte Harze in Form wällriger Lösungen oder Dispersionen, beispielzweise mit einem Festkörper von 20–00, bevorzag 10 – 30 Gew. 40. be Bindermittel haben Saterzalahen von 10–10, bevorzugt unter 50, betonders bevorzugt von 15–40 mg KOH/g. Die Hydroxykahl beträgt bis zu 150, beispielsweise zwischen 10 und 150, betorzugt zwischen 20 und 100 mg KOH/g.

Die Pöyenter und/oder Alltydurethankarze der Komponenter A besitzen bevorzugt einen Gehalt an Urethangupen (NH – COT—0) von 3 bis 25 Gew.-%, besoders bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf Festkörpergewicht.
Insbesodere besitzen die Polvesterurethanharze und Allvdurethanharze der Komponente (A) eine mittlere

OHF Pasticoutiks pro Mobies! von 35 bit 16, elsen misteres Kondemasionsgrad gro Mobies! von 10 bit 26, webei der Kondemasionsgrad de Samen de Monomerhaussins in der Kerte den Polymerischilds sight. bit Sizerrank von bevorzigt 15 - 40 führ beländere der evon Carbonylgruppen von im Bindemitet eingebraum sich den bei Perkaussin von der State der State der State der State der State der State der Bertre für den ber Perkaussin sich der State der Bertre für der State der S

Für die Synthese der Polyenses- hav. Albyd-urtehabstran der Komponense (A) bevorzuger Säurchomponense mid alliphatische, cyclosiliphatische genätige der ungestättige und Gott ammittellen enthbatlische Carbonstern, vorzugsweite ib. 17. Channel pro Fartenbenstern, mit 2 bis 18. vorzugsweite ib. 18. Channel pro Fartenbenstern, vorzugsweite ib. 18. Channel pro Fartenbensternb

Für die Synthese der Polyester- bzw. Alkyd-urethanharze der Komponente (A) bevorzugte Alkohole sind

2

aljabatisch, opkulijanische maloder anligheiste Alladole mil 1–13. vorzugweis 2 – 5 C-Auster, auch

– 6, vorzugweis 2 – 4, am sich-sensatische C-Ausse gehanders Ol-Groppe pro Medicia 1. 6. Glyste

sie Ebylengisch, Propandie-11 zu der 13. Baundie-13. – 23. auch 14.7. Ebylengende-14. 3. Ethlydersander
sie Ebylengisch, Crystadie-11 zu der 13. Baundie-13. Chr. 20. der 14. Pebylengisch 14. 3. Ethlydersander
14. Nospernighe-14. 2- Zhrinnichybersander
15. Nassenzighe-14. 2- Zhrinnichybersander
16. Hannich 16. State 16

Für die Herstellung der Polyester-bzw. Albyd-urethanhare der Komponente (A) bevorzugte Monocarbonsturen ind displatische, oydosibijstatische gestätisige und ungestätigise und/oder zomäsische Monocarbonsttern mit 3–24 C-A tomen pro Molektill wie Benzoesdure, p-tert-Butylbenzoesäure, Tolyksäure, Hexahydrobenzoesture. Abeiteinstater und Mildstakture.

In den Altyd-urchankaren berägt die Ollage, berechnet als Trigherrid und bezogen auf das Altydurethankaren in Berägt der Ollage, berechnet als Trigherrid und bezogen auf das Altydurethankaren in der Beger 5 ist. 50 vorzegweiter 20 ist der Gese. 40, litt erschenden oder einkürt-vorzehnet Perstekturen, die im allgemeiten 6 ist. 24 C-Atome enthalten, können entweder als solche oder in Form ihrer Glycerinester (Trielverzife) einzestett werden.

(Inglyemen) eingester werture.

An herversger in gift flutzliche und iervirche (De. Pette oder Fettsitzers zu nemen, wie. z. Kokoto, Ernnich, An herversger in gift flutzliche und iervirche (De. Baurwolnstauf) fallenfol oder delletzenen, dehreitsitzerier Kirksicher, hier gestellt und der gestellt ges

versweigte Feitsäuren.
Das als Zahlemmittel bestimmte Molekulargewicht der Polyester- bzw. Allsyd-urethanharze beträgt beispielsweise 2000 – 10000 (beispielsweise bestimmt durch Gelpermeasionschromatographie in THF).
Bevorzutet Jesozyanste (für die Einführung der Urethangruppen in die Polysters bzw. Allsydharze sind Polyiso-

cyanate mit 4 bis 25, vorzugsweise 4 bis 16, C-Atomen und 2 bis 4, vorzugsweise 2, Isocyanatgruppen pro Molekili, also aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Dissocyanate, wie sie beispielsweise in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 61-70, und von W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75-136, beschrieben werden, z. B. 1,2-Ethylendiisocyanat, 1.4-Tetramethylendiisocyanat, 1.6-Hexamethylendiisocyanat, 2.24- bzw. 2.4.4-Trimethyl-1.6-hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, omega,omega'-Diisocyanatodipropylether, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-disocyanat, 2,2- und 2,5-Disocyanato-1-methylcyclohexan, 3-isocyanatomethyl-33,5-frimethylcyclohexylisocyanat ("isophorondisocyanat"), 2,5- und 3,5-Bis-(isocyanatomethyl)-8-methyl-1,4-methano-decahydronapthalin, 1,5-, 2,5-, 1,6- und 2,6-Bis(isocyanatomethyl)-4,7-methano-hexahydroindan, 1.5-, 2.5-, 1.6-, und 2.6-Bis-(isocyanato)-4.7-methano-hexahydroindan, Dicyclohexyl-2.4' und -4.4'-diisocyanat, 2.4und 2,6-Hexahydrotoluylendisocyanat, Perhydro-24'- und 4,4'-diphenylmethandisocyanat, omega,omega'-Diisocyanato-I.4-diethylbenzol, 1.3- und 1.4-Phenylendiisocyanat, 4.4'-Diisocyanato-diphenyl, 4.4'-Diisocyanato-3,3'-dichlordiphenyl, 4,4'-Disocyanato-3,3'-dimethoxy-diphenyl, 4,4'-Disocyanato-3,3'-dimethyl-diphenyl, 4,6'-Disocyanato-3,3'-diphenyldiphenyl, 2,6'- und 4,6'-Disocyanato-diphenylmethan, Naphthylen-1,5-disocyanat, Toluylendiisocyanat, wie 2,4 bzw. 2,6-Toluylen-diisocyanat, N.N'-(4,4'-Dimethyl-3,3'-Diisocyanatodiphenyl)-uretdion, m-Xylylen-di-isocyanat aber auch die Triisocyanate wie 2,4,4°-Triisocyanato-diphenvlether. 4,4' 4" Triisocyanasotriphenylmethan, Tris(4-isocyanatophenyl) thiophosphat, Tetramethylxylylendiisocyanat, 45

sowie beliebigt Gemische dieser homeren. Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen allphatischen und cycloaliphatischen physicocyanate, insbesondere Hexamethylendisocyanat. 44°-D((socyanatocyclobexyl)-methan und 3-to-cyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanat-cyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocycly-das-tychez/upd-physicocyanatocyclopacy-das-tychez-das-tychez-das-tychez-das-tychez-das

The Hyperies undicher Algebratischeries der Komponente (A) Minner beträgeliebente Integnabil werden der Unterstang der werstehen das in Krythene da gestigter gestamme Auftraktengenomen in einem regenationen Einspfrechten, e. A. Polysdelines- und Profundentanteraktionen inder partielt d. Bistorie Integnation in der Bereite (E. Polysdelines- und Profundentanteraktionen inder partielt d. Bistorie Integnation in der Batter, Alberbeit und gegebrenenfalle Feitnemponente ausgestamt erfold anstelleden in erzeite für der zum Aufbalde für gehrer Berückenscherie Komponente (A) bendigter Polysocyante mit den Stater, Alberbeit und gegebrenefalle Feitnemponente unstagen und der Stater de

Die wasserverdinnbaren Bindemintel (A) machen 30–100, bevorzugt über 70 Gew.-Ne des Festhatzantelä im erfindungsgemäßen. Wasserbasisiack aus. Der zu 100 Gew.-Ne felsbende Festhatzantelä wird durch ein oder mehrere wasserunitelische Aminoplassharze und gegebenseläße ein oder mehrere blockkrite Polytiocystante der mehrere wasserunitelische Aminoplassharze und gegebenseläße ein oder mehrere blockkrite Polytiocystante der 3

Vermetzerkomponente (B) ausgemacht. Falls die erfindungsgemäßen Überzugsmittel die Vernetzerkomponente (B) enthalten, liegt die Obergrenze der Komponente (A) bevorzugt bei 95 Gew. %. Unter Festharz wird hier die Summe aus Bindemittelkomponente (A) und möglicher Vernetzerkomponente (B) verstanden, ohne Berücksichtigung von Pastenharzen. Bis zu einem Anteil von 50 Gew. 46, bevorzugt bis zu 25 Gew. 46 von (A) können durch wasserverdünnbare Bindemittel wie (Meth)acrylcopolymere, Polyurethanharze und/oder Polyesterharze gebildet werden. (B) kann bis zu einem Anteil von 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 25 Gew.-% durch blocklerte

Polyisocyanate gebildet werden. Beispiele für wasserunlösliche Aminoplastharze der Komponente (B) im Sinne der Erfindung sind teilweise

oder vollständig mit C+ bis C+ Alkoholen veretherte Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Melam oder Benzoguanamin. Bevorzugte Veretherungsalkohole sind Ce-Alkohole, wie n-Butanol und Isobutanol. Es handelt sich um Vernetzerbarze, die in einer Vielzahl im Handel erhältlich sind. Eine Auflistung solcher wasserunlöslicher Aminoplastharze ist beispielsweise in Karsten, Lackrohstoffe, Curt R. Vincentz Verlag, 9. Auflage 1992, Seite 276 bis 285 zu finden. Beispiele für solche Vernetzer sind unter den Handelsbezeichnungen Luwipal, Beetle, Setamine, Cymel und Maprenal bekannt. Es kann günstig sein, die wasserunlöslichen Aminoplastharze mit einem organischen Lösemittel auf einen Festkörpergelalt von 20 Gew. We oder mehr vorzuverdünnen. Alt Lösemittel sind beispielsweise solche geeignet, wie sie als mögliche Bestandteile des erfindungsgemäßen Was-serbasistales splater erflutert werden. Debei sollte erf. Lösemittelgehalt op gering wie möglich sein, no daß der Gesamtlösemittelgehalt des fertüggestellten wälfrigen Überzugsmittels unter 20 Gew. W., bevorzugt unter

15 Gew.- %. liert.

Die Komponente (B) kann ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate enthalten. Als solche können z.B. beliebige Di- und/oder Polyisocyanate verwendet werden, bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, die aktiven Wasserstoff enthält. Die blockierten Di- und/oder Polyisocyanate reagieren bei erhöhter Temperatur, in der Regel oberhalb von etwa 90°C mit den Filmbildnern. Blockierte Diund/oder Polysocyanate werden z. B. dadurch hergestellt, daß man ein multifunktionelles Isocyanat minde-stens mit einer stöchiometrischen Menge an einer monofunktionellen, aktiven Wasserstoff (Zerewitinoff-Reaktion) enthaltenden Verbindung zweckmäßig bei Temperaturen von 50 bis 80°C umsetzt, wobei gegebenenfalls übliche Katalysatoren, wie basische Katalysatoren, wie tertiäre Amine und/oder geringe Mengen an Zinnsalzen, wie Dibutylzinndilaurat, zugegeben werden können. Als Di- und/oder Polyisocyanate können auch entsprechende isocyanatgruppenhaltige Prepolymere verwendet werden. Die organischen Di- und/oder Polyisocyanate weisen beispielsweise eine mittlere Molmasse von 112 bis 2000, bevorzugt 140 bis 1000, und zweckmäßig eine mittlere Isocyanatfunktionalität von 2 bis 8 auf. Geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise Verbindungen der idealisierten Formel

E(N = C = O)

in welcher E für einen aliehatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18. vorzussweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen cyclischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen und s für eine Zahl von 2 bis 5, vorzugsweise 2 bis 3, steht. Typische Seispiele für derartige Polyisocyanate sind Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Dimethy-

lethylendlisocyanat, Trimethylendlisocyanat, Pentamethylendlisocyanat, Hexamethylendlisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, 1,18-Octadecandiisocyanat, Cyclopentandiisocyanat, Cyclopen 1,3- und 1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Methylcyclohexandiisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, Perhydro-2,4'- und/oder 4,4'-diphenylmethandisocyanat. Besonders bevorzugt werden großtechnisch erzeugte Diisocyanate wie Hexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat oder 45 Dicyclohexylmethan-diisocyanat. Außer den beispielhalt genannten, niedermolekularen Polyisocyanaten können auch die in der Polyurethanchemie bekannten höhermolekularen Isocyanat-Polymere auf Basis urethangruppenfreier Polyisocyanate und höhermolekularer Polyhydroxyverbindungen als Polyisocyanatkomponente eingesetzt werden. Zweckmäßig werden hierbei (n + 1) Mol der oben beschriebenen Dilsocyanat mit n Mol einer gegenüber isocyanat reaktiven difunktionellen Verbindung bei Temperaturen von zweckmäßig 50 bis

50 120°C in der Schmelze oder in Gegenwart inerter Lösemittel umgesetzt, die sowohl niedrigmolekular als auch hochmolekular mit einer Molmasse von 62 bis 1000, sein können. Arbeitet man mit einem Überschuß an Diisocyanat, so muß das überschüssige Isocyanat wieder abdestilliert werden. Als niedermolekulare Dialkohole werden zweckmäßig die verschiedenen Isomere von linearen, verzweigten und cyclischen Kohlenstoffverbindungen mit 2 bis 20 Kohlenstoffstomen und zwei sekundären und/oder primären Hydroxylgruppen verstanden. Typische Beispiele hierfür sind Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Trimethylhexandiol, Bis[hydroxymethyl]cyclohexan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester. Geeignete höhermolekulare Polyhydroxylverbin-

dunten sind auch die aus der Polyurethanchemie bekannten Polyesterdiole, Polycaprolactondiole, Polycaprolactamdiole, Polycarbonatdiole, Polyurethandiole und Polyglykoletherdiole. Verwendet werden können auch langkettige primäre und sekundäre Diamine, wie Hexandiamin-1,6, Addukte von 2 Mol Glycidylether oder Glycidylester an Hexandiamin, N,N'-Cyanethylethylendiamin oder Bis-N,N'-Cyanethylpolyoxypropylendiamin. Als Polyisocyanate sind besonders gut die sogenannten "Lackpolyisocyanate" geeignet, die aus bekannten

Dissocyanaten hergesellt werden. So entsteht aus Hexandissocyanat und Wasser das Tris-(6-isocyanatohexyl)biuret. Durch Trimerisation von Hexandisocyanat erhält man Tris-(6-isocyanatohexyl)isocyanurat, gegebenenfalls im Gemisch mit seinen höheren Homologen, sowie weiteren aus Isophorondiisocyanst aufgebauen Isocyans-es ratgruppen aufweisenden Polyfsocyanaten. Sehr gut einsetzbare Isocyanate sind auch die Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate, die beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Diisocyanat mit einfachen, mehrwertigen Alkoholen der Molmasse 62 bis 300, insbesondere Trimethylolpropan und gegebenenfalls destillative Entfernung des nicht umgesetzten Ditsocyanatüberschusses erhalten werden können. So

So haben sich beispielsweise bewährt: aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, wie n-Butanol, 2-Ethylhexanol, Cyclobexanol, Phenole, tertäln-Butylphenole, Dialkylaminoalischole wie Dimethylaminoethanol, Oxime wie Methylettykietoxim, Lactame wie epision-Caprolactam oder Pyrovidodo-1, Imide wie Phthalimio oder 10-20 phthaliphio oder 10-2

wie Methyletnylketoxim, Lactame wie epsilon-Caprolactam oder Pyrrolidon-Z, III N-Hydroxy-maleinimid, Hydroxyalkylester, Malonsäure- oder Acetessigsäureester.

Es werden aber auch best. Hydroxygivlole oder -ghvioleiter und Glykolanide empfohlen. Ozime und Lactome sind als Verkappungsmittel von bestonderem Interene. Zur Blockierung können auch mehr als eine Art von Schutzgruppe, bevorzugt solche mit unterschiedlicher Reaktividt, verwendet werden. Es ist so beliphelsweise möglich, ein Gemisch von zwei oder mehreren unterschiedlich blockierten Polyisocynate zu verwenden oder 15 ein Polyisocynate intenusteren, das mit zeit oder mehreren unterschiedliche Bockerten in Verwenden oder 15 ein Polyisocynate intenusteren, das mit zeit oder mehreren unterschiedliche Bockerten in

Neben den Komponenten (A) und (B) enthält der erfindungsgemäße Wasserbasisäck mindestens ein anorganisches und/oder organisches farb- und/oder effektgebendes Pigment und gegebenenfalls zusätzlich mindestens

einen Füllstoff.

Belgisch für effetspebende Pignents sind Metallsjegnente, z. 8. aus Aluminum, Kupler oder anderem Metalien, interferszeignente wir z. 8. netaliodischeichnete Metaligenente, z. 8. feinziodischeichneter Metalnium, beschäftere Glimmer wir z. 8. thindioxidischeichneter Glimmer auf Graphtefleixipginente. Belinjede (Für fertgebende Pignente und Föllung) ist od Thundioxidi, derspondissers Thundioxid, Esterolatiginente, Metalische Glimmer Talkem, Knolle, Kreide, Azopigmente, Phthalocynainpigmente, Chianzi-dongenente, Protoportrojligenete.

Die Effektiginnete werden im allgemeinen in Form einer handelablichen Paste vorgelegt, gegebenenfalls mit bevorzugt ussetzerwellunkenn, organischen Liebemitzlen und Addieven werster und danach mit der währigen Komponente (A) unter Scheren vermischt. Pulverförmige Effektpigmente werden zunächt mit bevorzugt wasserwerdenbaren organischen Lösemitzlen und Addieven zu einer Paste verarbeite. Ei ist darauf zu achten,

daß die platischenformigen Ellicktiginmente beim Vermischen nicht mechanisch beschädigt werden. Farböginnete und/oder Föllischfe werden im allgemeinen is einem Toil der währigen Komponente (A) angerieben. Bevorzugt kann das Anerüben auch in einem spezielen wasserverdinnberen Pastenbarr geschehen. Ein Beispieli für ein im erfindungsgemißen Wasserbasische bevorzugt einesteharten 3 anbeihart auf Polyurchas-

basis findet sich in der DE-A- 40 00 889. Das Anreiben geschieht in üblichen, dem Fachmann bekannten Aggregaten. Danach wird mit dem restlichen Anteil der wäßrigen Komponente (A) oder des wäßrigen Pastenharzes

zur fertigen Färbejignentanzeibung kompletitiett. Wie eingang zewähn, betraf die Gewichtsverhältnis von Figment zu Bindenitet plus gegebenerfalls vorhandenen Versetzer in dem erfindungsgemäßen Überzugsmittet 0:01 : 1 bis 3 : 1. Sind in dem Überzugsmitte Platenharz vonhanden, no addieren sind diese zu Bindenitet plus gegebenerfalls vorhandenen Versetzer. Der erfindungsgemäße Wasserhasitsick einställ: Bisen als Neuralisationsmittet. Beipiele sind Ammonisk der organische Amminisk mit bei Platenharz vonhan im Versetzer. Der erfindungsgemäße Wasserhasitsick einställ: Bisen als Neuralisationsmittet. Beipiele sind Ammonisk der organische Amminisk wir Pritterhannian, Neufsteinsmoßeit, Amminischlose wie Ditterhispioropandemin,

Dimethylethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol-1.

Der erfindungsgemäße Wasserbasifack kann übliche, bevorzugt wasserwedismbare. Lösemittel enthalten. Sie können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder sie werden separat zugegeben. Beispiele sind Alkohole, z. B. Monoalkohole wie Beaunol, p-Propanol, lopropanole, Etheralkohole, z. B. Butstyrsthanol, Ethosypropanol, Butstypropanol, Butstypropanol, Butstypropanole, Benefact, S. B. Ethylerspick, Trisklobole, wie Glycein, Kelone, z. B. Acton, Methyletspiketon, Probethylyprofilose, Ether, z. B. Dptypyringspickolimethy-

Der die Auswahl der Lösemittel können der Verlauf sowie die Viskozität des Überzugsmittels als auch dessen Applikationsverhalten, wie z. B. das Abdunstverhalten, wie z. B. das Abdunstverhalten, wie z. B. das Abdunstverhalten, in dem Fachmann geläufiger Weise beeinfluße werden.

Weiterlin kan der erfluduggendlig Wasterhasinket rhoologistessernde Mittel enthätten Beispiele dallt sind Polymermäuschlichen, wie in beispielsweit in der 1944-000 8212 beschrieben und ausganische Schlichsilkate zu. B. Aluminium Magnesium Schichtsilkate, Netrium Magnesium Schichtsilkate zu. B. Aluminium Magnesium Schichtsilkate zu Schichtsilkate der Montmollichtstrage Ausstatieverlicket zu. Bauf Polymerhasiasi oder 25-luluszehate Polymer mit ionischen Gruppen wir z. B. 26-luluszehate Polymer mit ionischen Gruppen wir z. 26-luluszehate Polymer mit ionischen Gruppen wir z. B. 26-luluszehate Polymer mit ionischen Gruppen wir z. 26-luluszehate Polymer mit ionischen Gruppen wir z. 26-luluszehate Polymer mit ionischen Grup

Weiterhin kann der erfindungsgemäße Wasserbasislack lackübliche Additive mit Ausnahme von Emulgatoren enthalten wie z. B. Netzmittel, Entschäumer, Katalysatoren, Antiabsetzmittel, Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel,

Antischaummittel.

Die Herstellung des erfündungsemäßen Wasserbasilsches kann z. B. durch Vermischen in beliebiger Reiheige der wähligen Schoppenen (A) mie der vernenzeinungenen (B) und einer wähligen Ellektippenenzischung und oder einer wähligen Findejumentanzeibung erfolgen. Rehoolgeisteuerer, Lösenitzt, Addistre, Nertifizialionmittiek Bonnen sachließen des Kompletierung um erforgen Wasserbasilsch argenischen werden oder sie ind Bestandteil der Ellektippenenzischung undloder der Parbigipmenzaureibung und doord der wähligen Harzinonpoment (A). Zur Einzelfung der Spriziviokonitz kann anschließend einsieherts Wassers

Der erfindungszemäße Wasserbasislack kann auch in der Form sogenannter Module bereitgestellt werden,

.

aus denen er letztlich durch Vermischen unmittelbar vor der Anwendung bereitet wird. So können beispielsweise die Harze der Komponente (A) Bestandteil eines Bindemittelmoduls und gegebenenfalls eines separat davon bereitgestellten Effektmoduls und/oder Farbmoduls sein. Die Vernetzerkomponente (B) kann belspielsweise Bestandteil eines Vernetzermoduls sein. Weitere Bestandteile können in Form weiterer getrennter Module s vorliegen. Zu beachten ist nur, daß keines der Module Emulgatoren enthält. Beispiele für derartige Modulsysteme sind in den nicht veröffentlichen deutschen Patentanmeldungen P 43 01 9919 und P 43 07 4987 der gleichen

Anmelderin beschrieben. Die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke können beispielsweise wie in diesen Patent-

anmeldungen beschrieben, zu Modulsystemen formuliert werden.

Der erfindungsgemäße Wasserbasislack besitzt einen Festkörpergehalt von 10-50 Gew.-%, für Effektbasislacke liegt er beispielsweise bevorzugt bei 15-30 Gew.-%, für unifarbige Basislacke liegt er bevorzugt höher, beispielsweise bei 20-45 Gew. %. Das Verbältnis von Pigment zu Bindemittel plus gegebenenfalls Vernetzer plus gegebenenfalls Pastenharz im erfindungsgemäßen Wasserbasislack beträgt zwischen 0,03:1 bis 3:1, für Effektbasislacke liegt es beispielsweise bevorzugt bei 0,06 : 1 bis 0,6 : 1, für unifarbige Basislacke liegt es bevor-

zugt höher, beispielsweise bei 0,06 : 1 bis 2,5 : 1, jeweils bezogen auf das Festkörpergewicht.

Der Lösemittelanteil der erfindungsgemäßen Wasserbasislacke beträgt unter 20 Gew.-%, bevorzugt unter

15 Gew.-%. Der nH-Wert liegt bevorzugt bei 6.5 his 8.5.

Die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke können nach üblichen Methoden appliziert werden. Bevorzugt werden sie durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 8 bis 50 µm appliziert, für Effektbasislacke liegt die Trockenschichtdicke beispielsweise bevorzugt bei 10 bis 25 um, für unifarbige Basislacke liegt sie bevorzugt höher, beispielsweise bei 10 bis 40 µm. Die Applikation erfolgt bevorzugt im Naß-in-Naß-Verfahren, das heißt nach einer Ablüftphase, z. B. bei 20-80°C, werden die Wasserbasislackschichten mit einem üblichen Klarlack in einer Trockenschichtdicke von bevorzugt 30-60 µm überlackiert und gemeinsam mit diesem bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 140°C getrocknet oder vernetzt. Diese Mehrschichtlackierungen können auf verschiedenste Arten von Substraten aufgebracht werden. Im allgemeinen handelt es sich um metallische oder Kunststoff-Untergründe. Diese sind häufig vorbeschichtet, das heißt Kunststoffsubstrate können z. B. mit einer Kunst-

stoffgrundierung versehen sein, metallische Substrate besitzen im allgemeinen eine elektrophoretisch aufgebrachte Grundierung und gegebenenfalls zusätzlich eine oder mehrere weitere Lackschichten, wie z.B. eine Füllerschicht. Diese Schichten sind im allgemeinen ausgehärtet. Der erfindungsgemäße Wasserbasislack kann jedoch auch auf unvernetzte Füllerschichten wie z. B. in EP-A-0 238 037 beschrieben, naß-in-naß appliziert werden. In diesem Falle wird der Basislack im allzemeinen vor Auftrag einer Klarlackdeckschicht gemeinsam mit der Füllerschicht eingebrannt. Die erfindungsgemäßen emulgatorfreien Überzugsmittel weisen eine gute Lagerbeständigkeit auf. Sie können beisnielsweise sechs Monate bei Raumtemperatur gehalten werden, ohne

ihre guten Eigenschaften einzubüßen.

45

Die mit dem erfindungsgemäßen Wasserbasislack erhaltenen Mehrschichtlackierungen entsprechen den heu-35 te üblichen Anforderungen in der Kraftfahrzeuglackierung. Die erfindungsgemäßen Wasserbasislacke sind somit geeignet für die Fahrzeugerstlackterung und -reparaturisckierung, sie können jedoch auch in anderen Bereichen, z. B. der Kunststofflackierung, insbesondere der Fahrzeugteilelackierung, eingesetzt werden.

Insbesondere erlaubt der erfindungsgemäße emulgatorfreie Wasserbasislack auf Polyesterurethanharzbasis und Alkydurethanharzbasis die Herstellung von Mehrschichtlackierungen mit einer wesentlich verbesserten Feuchtraumbeständigkeit. Diese verbesserte Feuchtraumbeständigkeit wird auch bei der Verwendung von erfindungsgemäßen Unibasislacken mit geringer Deckfähigkeit erreicht, die üblicherweise in hoher Schichtdicke aufwehracht werden. Die folwenden Beisniele erläutern die Erfindung.

Herstellung hydroxyfunktioneller Alkydharze

Beispiel 1

644 g Trimethylolpropan, 542 g Kokosfettsäure, 511 g 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und 100 g Xylol werden so lange unter azeotroper Abdestillation von Reaktionswasser erhitzt, bis eine Saurezahl von 2 mg KOH/g o unterschritten ist. Anschließend wird das Xvlol abdestilliert.

Beispiel 2

Analog zu Beispiel 1 werden 999 g Trimethylolpropan, 1248 g Kokosfettsäure, 811 g 1,4-Cyclohexandicarbon-55 saure und 170 g Xviol umgesetzt.

Beispiel 3

Analog zu Beispiel I werden 1445 g Trimethylolpropan, 1541 g Sojafettsäure, 1025 g 1,4-Cyclohexandicarbon-60 säure und 170 g Xylol umgesetzt.

Beispiel 4

Herstellung eines carboxylfunktionellen NCO-Präadduktes. 704 g Isophorondiisocyanat werden zu einer Suspension von 212,5 g Dimethylolpropionsäure in 475,5 g N-Methylpyrrolidon getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird so lange auf 80°C erhitzt, bis der NCO-Gehalt 10 Gew. %, bezogen auf Reaktionsmischung, beträgt. Danach wird auf Raumtemperatur abge-

Herstellung von Alkydurethan-Dispersionen

Beisniel 5

333 g des in Beispiel I erhaltenen Harzes werden mit 245 g des Präzadduktes aus Beispiel 4 bei 60°C so lange ungesetzt, bls kein freies Isocyanat mehr nachweisbar ist. Daassch werden 18 g Triethylamin zugesetzt und mit 850 g deionisiertem Wasser in eine wißlöge Dispersion überführt.

Beispiel 6

Analog zu Beispiel 5 werden 457 g des Harzes aus Beispiel 2 mit 331 g des in Beispiel 4 erhaltenen Präadduktes umges etzt. In diesem Fall wird mit 25 g Triethylaniin und 1200 g deionisierrem Wasser in eine wäßrige Dispersion überführ.

Beispiel 7

15

30

Analog zu Beispiel 5 werden 1159 g des Harzes aus Beispiel 3 mit 994 g des in Beispiel 4 erhaltenen Präadduktes umgesetzt. Mit 72 g Triethylamin und 2760 g delonisiertem Wasser wird in eine wäßrige Dispersion überführt.

Herstellung von Pigmentpasten

Beispiel 8 (Schwarzpaste)

300 g. einet üblichen Patsenharzes (gemaß Beispiel aus DE-OS-400088) werden mit 135 g. eines sauren 35 Rußeigemetes vermischt. Mit Dimethylethanolami wird auf pH 5.5 und durch Zugabe von delonisiertem Waner auf einen Festkörper von 50 Gew.-% eingestellt, Danach wird in einer Perlmühle transparent ausdisper-

Beispiel 9 (Rotpaste)

Analog zu Beispiel 8 wird eine rote Pigmentpaste hergestellt aus 300 g des Pastenharzes aus Beispiel 8 und 350 g eines handelsüblichen Küpenpigmentes (Colourindex Red 168) mit geringem Deckvermögen.

Herstellung von Wasserbasislacken

Beispiel 10 (Silbermetallic)

30 g einer handeltsblichen, Bir Wisserheislicks gerügeren Alaminingster mit 65 Gew. ³⁴ Aluminin, 30 g Brijfsjick 6 g N. Anbisyproviden und 1 geste handelsblichen Nerstenden verden mitsender zum Bondzendersblich bermittet. Deutsch werden 1,4 geben handelsblichen Verleichen auf Polyscyphianerbass (Freibbren und der seiner der Steiner und der Steiner der Steine

Beispiel 11 (Silbermetallic Vergleichsbeispiel)

Es wird analog zu Beispiel 10 gearbeitet mit dem Unterschied, daß anstelle des wasserunifstlichen Melaminharzes ein wasserlösliches Melaminharz (Cymel 327, Handelsprodukt der Firma Cynamid) verwendet wird. Bezogen auf den Festsoffigehalt; wird die gleiche Menge am Melaminharz eingesetzt.

Beispiel 12 (Anthrazitmetallic)

Es wird wie in Beispiel 10 gearbeitet, jedoch wird anstelle der Dispersion aus Beispiel 7 die Dispersion aus Beispiel 5 eingesetzt und zusätzlich 5 g der schwarzen Pigmentpaste aus Beispiel 8 verwendet. Die schwarze Pigmentpaste wird vor Einstellen der Applikationsviskosität eingerührt.

Beisriel 13 (Silbermetallic)

Es wird wie in Beispiel 10 gearbeitet, jedoch wird anstelle der Dispersion aus Beispiel 7 die Dispersion aus Beispiel 6 eingesetzt.

Beispiel 14 (Unirot)

Es wird wie in Beispiel 12 gearbeitet, jedoch ohne Verwendung des Bronzeaufschlusses aus Aluminiumpaste, Butylglykol, N-Methylpytrolidon und Netzmittel. Außerdem werden anstelle der schwarzen Pigmentpaste 10 g

•••

der roten Pigmentpaste aus Beispiel 9 eingesetzt.

55

Herstellung von Mehrschichtlackierungen

Reispiel 15

Die Wasserbasislacke aus den Beispielen 10-14 werden auf übliche, phosphatierte und durch kathodische Tauchlackierung und mit Föller vorbeschichtete Karosseriebleche durch Spritzen aufgebracht. Dies geschieht im Falle der Metallichasislacke in einer Trockenschichtdicke von 15 µm, im Falle der Unibasislacke in einer 10 Trockenschichtdicke von 30 μm. Nach der Applikation wird bei Raumtemperatur 10 Min. abgelüftet und anschließend 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Anschließend wird ein handelsöblicher, melaminharzhärtender Autoserienklariack auf Acrylatharzbasis in einer Trockenschichtdicke von 35 um überlackiert und 18 Minuten bei 120°C (Objekttemperatur) getrocknet.

Die erhaltenen Mehrschichtlackierungen wurden nach DIN 50017 hinsichtlich ihrer Schwitzwasserbeständig keit (240 Stunden, 40°C) und hinsichtlich des Metalliceffektes (im Falle der Effektlackierung) visuell beurtekt.

Mehrschicht-	Metalliceffekt	Schwitzwasserbeständig	
lackierung			
Beispiel 10	0		
Beispiel 11 (Vergl	eich) 0	0	
Beispiel 12	0		
Beispiel 13	+	**	
Beispiel 14		**	
Visuelle Beurteilu	ng: 0 wie Standard (V	/erglaichabaispiel 11)	
	+ besser als Ster	besser als Stendard	
	++ wesentlich bess	er als Standard	

Patentansprüche

1. Emulgatorfreies, wäßriges Überzugsmittel, zur Herstellung von Basislackschichten bei Mehrschichtlakkierungen, mit einem Festkörpergehalt von 10 bis 50 Gew - % und einem Gehalt an organischen Lösemitteln unter 20 Gew.-%, enthaltend als Bindemittel eine Kombination von: A) 50 bis 100 Gew. % eines oder mehrerer wasserverd 0nnbarer Bindemittel, bei denen es sich zumin-

dest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Harze der Komponente A) um ein oder mehrere wasstryerdünnbare Polyesterurethanharze und/oder Alkydurethanharze mit einer Saurezahl von 10 bis 100 und einer Hydroxylzahl von bis zu 150, und beim Rest um ein oder mehrere wasserver-dünnbare (Meth)acrykopolymere, Polymethanharze und/oder Polyesterharze handelt,

wobei die Harze jeweils in mit Basen teilweise oder vollständig neutralisierter Form vorliegen, mit B) 50 bis 0 Gew. % eines oder mehrerer Vernetzer für die Harze der Komponente A), bei denen es sich zumindest zu 50 Gew.-% (bezogen auf das Festkörpergewicht der Vernetzer der Komponente B) um ein oder mehrere wasserunlösliche Aminoplastharze und beim Rest um ein oder mehrere blockierte Polyisocyanate handelt,

sowie mit einem Gehalt an einem oder mehreren Pigmenten und gegebenenfalls lacküblichen Additiven, wobei das Gewichtsverhältnis von Pigmenten zu Bindemitteln plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer bei 0,03 : 1 bis 3 : 1 liegt. Überzugsmittel nach Anspruch 1, worin die Komponenten A) und B) im Verh

ätnis von 70 bis 95 Gew.-%

Allow 30 No. 5 Gew. 36 R) vorbanden sind 3. Oberzugsmittel nach Anspruch 1 oder 2. worin die wasserunkblichen Aminoplastharze der Komponente B) ein oder mehrere, teilweise oder vollständig mit C3 bis C4-Alkoholen veretherte Kondensationsprodukte

des Formaldehyds mit Melamin oder Benzoguanamin sind. 4. Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Aufbringen eines pigmentierten Überzugsmittels als Basislackschicht auf ein Substrat und anschließendes Überlackjeren mit einem Klarlack, dadurch gekennzeichnet, daß man als Überzugsmittel für die Basislackschicht eines nach einem der Ansprüche 1 bis 3 aufträgt. 5. Verwendung der Überzugsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, zur Herstellung von Basislackschich-

ten bei Mehrschichtlackierungen.